

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-146684

(43)公開日 平成 5 年(1993) 6月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/28	Z	6750-4G		
29/02				
C 0 7 C 5/41				
15/02		8619-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-234155	(71)出願人	000231109 株式会社日鉱共石 東京都港区虎ノ門二丁目10番 1 号
(22)出願日	平成 3 年(1991) 8月21日	(71)出願人	000193601 水澤化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町 4 丁目 1 番21号
		(72)発明者	佐藤 保和 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 日本 鉱業株式会社内
		(72)発明者	熊谷 秀晶 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 日本 鉱業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 山口 和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族炭化水素製造用成形触媒の製造方法

(57)【要約】

【目的】 アルカリ金属含有量の少ない、芳香族炭化水素製造用結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒を効率良く製造する方法の提供

【構成】 アルカリ金属含有の結晶性アルミノジンコシリケートに造粒剤を加えて成形し焼成した後、アンモニウム含有溶液又は酸性溶液で処理し、再び焼成することを特徴とする芳香族炭化水素製造用成形触媒の製造方法。上記アンモニウム含有溶液又は酸性溶液処理操作と、それに続く焼成処理は更に繰り返して、アルカリ金属を所望の含有量にまで低下させることもできる。また得られた結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒に白金、クロム等の遷移金属を含有させ、更に活性および芳香族選択率を向上させることもできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属含有の結晶性アルミノジンコシリケートに造粒剤を加えて成形し焼成した後、アンモニウム含有溶液又は酸性溶液で処理し、再び焼成することを特徴とする芳香族炭化水素製造用成形触媒の製造方法。

【請求項2】 アルカリ金属含有の結晶性アルミノジンコシリケートに造粒剤を加えて成形し焼成した後、アンモニウム含有溶液又は酸性溶液で処理し、再び焼成し、これに遷移金属を含有させることを特徴とする芳香族炭化水素製造用成形触媒の製造方法。

【請求項3】 遷移金属が白金及び／又はクロムである請求項2に記載の芳香族炭化水素製造用成形触媒の製造方法。

【請求項4】 アルカリ金属含有の結晶性アルミノジンコシリケートに造粒剤を加えて成形し焼成した後、アンモニウムイオン含有溶液又は酸性水溶液による処理と焼成操作とを繰り返すことを特徴とする請求項1～3に記載の芳香族炭化水素製造用成形触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルカリ金属含有量の少ない、長寿命の芳香族炭化水素製造用結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒の製造法に関する。更に詳しくは、アルカリ金属を含有する結晶性アルミノジンコシリケートをアンモニウムイオン含有溶液又は酸性水溶液で処理し、該結晶性アルミノジンコシリケート中のアルカリ金属をイオン交換することによって得られるアルカリ金属含有量の少ない結晶性アルミノジンコシリケートの成形触媒を効率良く製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 石油製品の改質等の目的で、脂肪族炭化水素及び／又は脂環族炭化水素を芳香族炭化水素に転化する多くの方法が提案されており、その中でZSM-5と呼ばれるゼオライト触媒を用いてパラフィン、オレフィン及び／又はナフテンからなる炭化水素を高選択率で芳香族化合物に転化する方法が既に知られている（特公昭56-42639号公報）。

【0003】 さらにZSM-5型ゼオライトを亜鉛カチオンで置換した亜鉛-H-ZSM-5、あるいは亜鉛を担持させた触媒を用いると芳香族化合物の収率が向上することも上記特許公報に開示されている。

【0004】 またZSM-5のアルミニウムを亜鉛で置換した構造をもつジンコシリケートが合成できることおよびそのようなジンコシリケート触媒および白金担持ジンコシリケート触媒が低級パラフィン系炭化水素からの芳香族炭化水素の製造にすぐれた選択性を示すことも知られている（USP Re29948、特開昭63-8342号公報）。

【0005】 このような亜鉛カチオンで置換した亜鉛-

H-ZSM-5触媒あるいは亜鉛を担持させたゼオライト触媒は反応中に触媒から亜鉛が失われ、触媒活性が時間とともに低下するという欠点があり、またZSM-5のアルミニウムを亜鉛で置換した構造をもつジンコシリケートは酸強度が小さく、触媒活性、寿命ともに充分とはいえないので、上記の欠点を解決するために、先に本発明者らの一部は、ZSM-5型ゼオライト（アルミノシリケート）のアルミニウムを部分的に亜鉛で置換し、特定のSi/Al原子比及びSi/Zn原子比を有する結晶性アルミノジンコシリケート触媒を用いて炭素数2～7の脂肪族炭化水素及び／又は脂環族炭化水素から芳香族炭化水素を製造する方法を提案した（特願平1-232963）。

【0006】 更にこの結晶性アルミノジンコシリケート触媒の触媒活性を長時間に渡って維持するために、触媒中のアルカリ金属を0.4wt%以下にした結晶性アルミノジンコシリケート触媒を用いて炭素数2～7の脂肪族炭化水素及び／又は脂環族炭化水素から芳香族炭化水素を製造する方法を提案した（特願平2-210466）。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このようなアルカリ金属を0.4wt%以下にした結晶性アルミノジンコシリケートは芳香族炭化水素製造反応に対し、高活性、高選択率でしかも触媒活性が長く持続する優れた触媒であるが、工業的には触媒の取扱い上、造粒剤を用いて成形することによって強度を持たせた成形触媒が使用される。

【0008】 アルカリ金属含有量を0.4wt%以下にした結晶性アルミノジンコシリケート触媒は、通常結晶性アルミノジンコシリケートをアンモニウムイオン含有溶液又は酸性水溶液で処理して、該結晶性アルミノジンコシリケート中のアルカリ金属をアンモニウムイオンに交換し、ついでこれを焼成することによって製造することができる。従ってこのようなアルカリ金属含有量の少ない結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒を製造する方法として、結晶性アルミノジンコシリケートをアンモニウム含有溶液又は酸性水溶液処理した後、造粒剤を用いて成形する方法があるが、この場合結晶性アルミノジンコシリケートをアンモニウム含有溶液又は酸性溶液処理を行った後のアルカリ含有溶液又は酸性溶液と固形物の分離に長い時間を費やされる。又アンモニウム含有溶液又は酸性溶液処理後の成形工程に移行する際の結晶性アルミノジンコシリケートの損失が生じることから、造粒剤を用いて結晶性アルミノジンコシリケートの成形を行う際の効率が悪くなる。

【0009】 発明者らは上記の欠点を克服し、アルカリ金属含有量を0.4wt%以下にした結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒を効率良く製造する方法を検討した結果、アルカリ金属を含有する結晶性アルミノジンコシリケートを、あらかじめ造粒剤を用いて成形、焼成

し、ついでアンモニウム含有溶液又は酸性溶液処理してアルカリ金属をアンモニウムイオンに交換した後、再び焼成する方法、或いはこのアンモニウム含有溶液又は酸性溶液処理と焼成操作を更に繰り返すことによって、アルカリ金属含有量を0.4wt%以下にした結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒を効率良く製造できることを見出し本発明に到達した。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明はアルカリ金属含有の結晶性アルミノジンコシリケートに造粒剤を加えて成形し焼成した後、アンモニウム含有溶液又は酸性溶液で処理し、再び焼成することを特徴とする芳香族炭化水素製造用成形触媒の製造方法である。なお上記造粒剤を加えて成形し焼成した後の、アンモニウム含有溶液又は酸性溶液処理操作と、それに続く焼成処理を更に繰り返し、アルカリ金属を所望の含有量にまで低下させることもできる。また結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒に白金、クロム等の遷移金属を含有させ、更に活性および芳香族選択率を向上させることもできる。

【0011】本発明の成形触媒中の触媒成分である結晶性アルミノジンコシリケートは、アルミノシリケートのアルミニウムを部分的に亜鉛で置換したもので、ケイ素、アルミニウムおよび亜鉛原子が酸素を共有して架橋し結晶性アルミノシリケートと同じ骨格構造を有する。この場合、ケイ素、アルミニウムあるいは亜鉛原子のすべてが必ずしも同一の結晶構造を構成する必要はなく、それらの1部がそれぞれの酸化物などの他の形態をとって共存しても差し支えない。

【0012】結晶性アルミノシリケートはゼオライトとして天然品および合成品で知られている。アルミノシリケートは $SiO_4$ 四面体と $AlO_4$ 四面体が酸素原子を共有して架橋し酸素原子に対するアルミニウムおよびケイ素原子の比率が1:2である3次元の骨格構造を有している。

【0013】結晶性アルミノジンコシリケートは、ケイ素化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、アルカリ金属塩、水、そして場合により有機窒素化合物および酸を混合し、100℃～220℃の温度に3～200時間保って合成することができる。

【0014】結晶性アルミノジンコシリケート合成のための上記ケイ素化合物の1例としてケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、シリカあるいはこれら2種以上の混合物などを用いることができる。

【0015】アルミニウム化合物として硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、あるいはこれら2種以上の混合物などを用いることができる。

【0016】亜鉛化合物として硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、あるいはこれら2種以

上の混合物などを用いることができる。

【0017】アルカリ金属塩として、ナトリウム、カリウムの水酸化物、塩化物、臭化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、あるいはこれら2種以上の混合物などを用いることができる。

【0018】有機窒素化合物として、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリプロピルメチルアンモニウムなどの第4級アンモニウムの水酸化物、臭化物、塩化物、あるいは、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、モルホリンなどのアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアミノアルコール、アセトアミド、プロピオンアミドなどのアミド、メチル尿素、1,3-ジメチル尿素などのアルキル尿素、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリルあるいはこれら2種以上の混合物などを用いることができる。

【0019】酸として、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、リン酸、あるいはこれら2種以上の混合物を用いることができる。

【0020】また、これらの原料はそれぞれ単独で用いる必要はなく、例えばシリカアルミナのようにあらかじめ混合された状態、あるいは化合物であってもよい。原料としてここに例示したものに限られるものではない。

【0021】上述の様に合成されたアルミノジンコシリケートは、陽イオンの大部分をナトリウムイオンで置換して元素分析を行ない、 $Na/Al$ 比を求めることによって、イオン交換により亜鉛イオンで置換したアルミノシリケート或は亜鉛を担持させたアルミノシリケートと区別することができる。すなわち、亜鉛イオンで置換したアルミノシリケート或は亜鉛を担持させたアルミノシリケートは、 $Na/Al$ 比が1より小さいが、アルミノジンコシリケートは $Na/Al$ 比が1より大きい。これはアルミノジンコシリケートの結晶格子を構成する亜鉛はアルミニウムとともに陽イオン交換サイトを提供するためである。

【0022】更にこのアルミノジンコシリケートとジンコシリケートとはアンモニアの昇温脱離測定によって区別できる。すなわちジンコシリケートでは、強酸点に由来する350～450℃におけるアンモニアの脱離が少ないのに対し、アルミノジンコシリケートはこれが顕著に認められる。これは結晶格子を構成する亜鉛が、強酸点を生成しないのに対し、アルミニウムは強酸点を生成するためである。

【0023】結晶性アルミノジンコシリケート中の $Si/Al$ の原子比は14～35、 $Si/Zn$ の原子比は30～350の範囲が望ましい。

【0024】本発明の成形触媒は造粒剤を用いてアルカリ金属含有の結晶性アルミノジンコシリケートを成形する。この場合、前記アルカリ金属含有の結晶性アルミノジンコシリケートとしては、あらかじめアンモニウム含

10

20

30

40

50

有溶液や酸性溶液で処理されることにより、含有していたアルカリ金属やその他の陽イオンの一部がアンモニウムイオン又は水素イオンに置換されていたものを用いることができる。造粒剤はシリカ、アルミナ、粘土、有機高分子界面活性剤など一般に知られているものを用いることができる。造粒剤の配合は、結晶性アルミノジンコシリケート100部に対して造粒剤5部から50部が適当であり、これを加えて混合し、水分を調整しながら押出成形、あるいは転動造粒を行い乾燥後焼成することで成形することができる。焼成温度は400℃～700℃の範囲が好ましい。

【0025】成形焼成された結晶性アルミノジンコシリケートはイオン交換性であり、陽イオンの大部分をH<sup>+</sup>イオンに交換して用いることができる。H<sup>+</sup>イオンの交換は酸性溶液に浸けることにより、あるいはアンモニウム含有溶液につけてアンモニウムイオン又はH<sup>+</sup>イオンに交換したものを焼成することにより行うことができる。酸性溶液としては硝酸、塩酸、硫酸などの鉱酸を使用することができる。また、アンモニウム含有溶液としては硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムなどを挙げることができる。これらのイオン交換において水溶液に浸けて加熱、減圧などにより気体を除く操作を加えてもよい。

【0026】本発明においては結晶性アルミノジンコシリケートにあらかじめ造粒剤を加えて成形、焼成し、ペレット状、球状または粒状に成形されたものをアンモニウム含有溶液又は酸性溶液処理するので、固液の分離は短時間で効率よく行なわれ、成形工程における触媒成分のロスは少なく簡便な操作、高い歩留まりでアルカリ金属量の少ない結晶性アルミノジンコシリケートの成形触媒が得られる。

【0027】アルカリ金属を含む結晶性アルミノジンコシリケートからアルカリ金属を所望の含有量にまで低減させた成形触媒を製造するには、例えば下記の如き方法がとられる。

【0028】先ずアルカリ金属を含む結晶性アルミノジンコシリケートに造粒剤を加えて成形し、焼成したものを、H<sup>+</sup>イオンまたはアンモニウムイオンを含む水溶液に浸けると、イオンが交換されてアルカリ金属の一部が水溶液中に移行する。これによってアルミノジンコシリケート中のアルカリ金属含有量を減少させることができるが、1回のイオン交換ではアルカリ金属が所望の含有量にまで低下しない場合には、更にこの水溶液をH<sup>+</sup>イオンまたはアンモニウムイオンを含み、アルカリ金属を多く含まない水溶液に置き換えることにより逐次イオン交換を進めてアルミノジンコシリケートに含まれるアルカリ金属含有量を減らす、この操作をアルカリ金属が十分に少なくなるまで続けるとよい。なお、造粒剤を加えて成形する前にこのアルカリ金属含有量を減らす操作を行ない、一部イオン交換したものを成形し、次いで再度

アルカリ金属含有量を減らす操作を行なってもよい。

【0029】また、結晶性アルミノジンコシリケートに含まれるアルカリ金属の一部をアンモニウムイオンで交換したものを焼成した後、再度アンモニウム塩水溶液に浸けて残りのアルカリ金属の一部をアンモニウムイオンで交換する操作を繰り返す方法によりアルカリ金属含有量を低減させることもできる。すなわち結晶性アルミノジンコシリケートに造粒剤を加えて成形し焼成した後、アンモニウム含有溶液又は酸性溶液によるイオン交換操作と、それに続く焼成処理は更に何回も繰り返すことができ、これによってもアルカリ金属含有量を所望の量にまで減少させることができる。上述の様にアンモニウム含有溶液又は酸性溶液で処理し、焼成した結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒はアルミノジンコシリケート中のアルカリ金属の含量が0.4wt%以下好ましくは0.1wt%以下であることが好ましい。

【0030】本発明の結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒はそのままでも芳香族炭化水素製造用触媒として使用することができるが、結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒に遷移金属を含有させた触媒は、更に活性および芳香族選択率が向上する。含有させる遷移金属は、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄などの第二属金属、銅、クロム、モリブデン、錫、鉛、レニウムなどをあげることができるが、その中では白金及びクロムが活性および芳香族選択率の点で優れているので特に好ましい。また、これらの遷移金属の2種以上を合金にして含有させてもよい。遷移金属を含有させるには、結晶性アルミノジンコシリケートに造粒剤を加えて成形し焼成した後、アンモニウム含有溶液又は酸性溶液で処理し、再び焼成したものにイオン交換法、含浸法などにより所望量を含有させることができる。

【0031】このような結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒は炭素数2～7の脂肪族炭化水素及び/又は脂環族炭化水素から芳香族炭化水素を製造する触媒として用いられるが、炭素数2～7の脂肪族炭化水素としては、エタン、プロパン、n-ブタン、iso-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、メチルペンタン、ジメチルブタン、n-ヘプタン、メチルヘキサン、ジメチルペンタンなどの飽和炭化水素、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ペンテン、ペンタジエン、ヘキセン、ヘキサジエン、ヘプテン、ヘプタジエン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエンなどの不飽和炭化水素が含まれる。

【0032】また脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、エチルシクロペンタンなどを挙げることができる。

【0033】反応に供給される原料は上記の炭素数2～

7の脂肪族炭化水素及び／又は脂環族炭化水素を少なくとも50重量%含有するものであり、上記以外の成分、例えばベンゼン、トルエン、炭素数C<sub>7</sub>以上の炭化水素、メタノール、ジメチルエーテルなどが混入していても差しつかえない。

【0034】芳香族化反応は350～600℃の温度範囲で行なうのが適当である。反応温度が350℃より低いと芳香族炭化水素の収率が十分でなく、一方、600℃より高いとコーク生成による触媒性能の劣化が速い。

原料の供給速度は原料の組成、反応温度、触媒の種類によるが、重量時間空間速度が0.1～10Hr<sup>-1</sup>の範囲が適当である。重量時間空間速度が0.1Hr<sup>-1</sup>より小さいと芳香族炭化水素の製造効率が低く、一方、10Hr<sup>-1</sup>より大きいと芳香族炭化水素の収率が十分でない。

【0035】芳香族化反応の圧力は0～10kg/cm<sup>2</sup>・Gの圧力が適当である。10kg/cm<sup>2</sup>・G以上の圧力では芳香族炭化水素の収率が低い。反応原料である炭素数2～7の脂肪族炭化水素はそのまま供給してもよいが、水素、窒素、二酸化炭素とともに供給してもよい。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0037】実施例

蒸留水13.1kgに塩化ナトリウム3.31kg、テトロプロビルアンモニウムブロミド59.3gを溶解したC液に、蒸留水7.50kgに硫酸亜鉛301g、硝酸アルミニウム397、テトロプロビルアンモニウムブロミド178.5g、濃硫酸504gを溶かしたB液を攪拌しながら同時にかつ連続的に加えた。その際混合液のpHが10に維持される様に水酸化ナトリウムまたは硫酸を加えて調節した。この混合液から生成したゲルと残りの混合液をオートクレーブに移し3時間160℃まで昇温し攪拌しつつ引続き160℃で2時間保持した。放冷して固形物を取り出し1規定の硝酸アンモニウムを固形物濃度が4%になる様に加え80℃で2時間攪拌して上澄液を除き水洗後乾燥した。この様にして得られた亜鉛アルミノシリケート2.4kgに対して造粒剤としてシリカゲル240gを加え混練機で混練し直径1.5mmのペレットとして押出し成形した後に乾燥、焼成を行った。更に成形触媒の濃度が4%になる様に1Nの硝酸アンモニウムを80℃2時間循環させ、再び焼成を行い、アルカリ金属含有量を減少させた結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒が得られた。これをAとする。

【0038】Aをテトラアンミンジクロム白金水溶液に浸して白金を0.5重量%含有させた成形触媒を調製した。これを充填し、500℃に保った反応器に反応原料n-ペンタンを、重量空間速度1Hr<sup>-1</sup>で窒素で24.0%に希釈して流通させ、芳香族化反応を行った。反応

器出口ガスを採取しガスクロマトグラフィでその組成を分析し、その分析値よりn-ペンタン転化率と芳香族選択率を以下の式により計算した。

$$【0039】n-ペンタン転化率(\%) = 100 - C_1 / (C_1 + C_2) \times 100$$

$$芳香族選択率(wt\%) = C_2 / C_1 \times 100$$

但しC<sub>1</sub> = 反応器出口ガス中のn-ペンタン濃度(wt%)

C<sub>2</sub> = 反応器出口ガス中の生成物濃度(wt%)

C<sub>3</sub> = 反応器出口ガス中の芳香族炭化水素濃度(wt%)

【0040】原料流通開始1時間後のn-ペンタン転化率と芳香族選択率およびn-ペンタン転化率が80%になる時間とその時の芳香族選択率を表1に示す。

【0041】比較例

蒸留水104mlに塩化ナトリウム26g、テトロプロビルアンモニウムブロミド1.9gを溶解したC液に、蒸留水60mlに硫酸亜鉛1.34g、硫酸アルミニウム1.71g、テトロプロビルアンモニウムブロミド5.6g、濃硫酸5.3gを溶かしたA液と、蒸留水45mlに水ガラス3号69gを溶かしたB液を攪拌しながら同時にかつ連続的に加えた。その際、混合液のpHが10に維持されるように水酸化ナトリウムまたは硫酸を加えて調節した。この混合液からゲルを遠心分離で回収し、1時間すり潰し、遠心分離による上澄液と合わせた。混合物をオートクレーブに移し、3時間で160℃まで昇温し、攪拌しつつ引続き160℃で20時間保持した。ついで放冷して、固形物を取り出し水洗し乾燥する。乾燥した固形物5gを1N硝酸アンモニウム水溶液250mlに浸し80℃2時間攪拌して上澄液を除き、水洗を行う。上澄液を6回新たな硝酸アンモニウム水溶液に置き換えながら硝酸アンモニウム水溶液による処理を6回繰り返して行い水洗、乾燥後、焼成してアルカリ金属含有量を減少させた結晶性アルミノジンコシリケート触媒が得られた。これをBとする。

【0042】Bに白金を担持した触媒を用いて実施例と同じ方法でペンタンの芳香族化反応を行った。実施例と同様に、原料流通開始1時間後のn-ペンタン転化率と芳香族選択率およびn-ペンタン転化率が80%になる時間とその時の芳香族選択率を計算し、表1にあわせて示した。

【0043】

【表1】

【表1】

	触媒	触媒中の Na含有量 (wt%)	原料流通開始 1時間後の n-ペンタン 転化率(%)	原料流通開始 1時間後の 芳香族選択率 (wt%)	n-ペンタン 転化率が80 %になるまで の時間(h)	n-ペンタン転化 率80%のときの 芳香族選択率 (wt%)
実施例	A	0.20	100	49	93	32
比較例	B	0.26	100	46	98	22

\*

(6)

特開平5-146684

10

\*【0044】本発明の方法では成形触媒の製造が短時間で効率よく行なわれ、しかも得られた成形触媒は従来法で得られた触媒と同様に芳香族炭化水素製造反応に対して高活性、高選択率、長寿命である。

【0045】

【発明の効果】本発明はアルカリ金属含有の結晶性アルミノジンコシリケートを、あらかじめ造粒剤を用いて成形、焼成した後、アンモニウム含有溶液又は酸性溶液処理してアルカリ金属をアンモニウム又は水素イオンに交換し、再び焼成することにより、アルカリ金属含有量の少ない、長寿命の炭化水素製造用結晶性アルミノジンコシリケート成形触媒を、成形工程における触媒成分の損失が少なく、短時間で効率良く製造することができる。

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 直治  
埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 日本  
鉾業株式会社内

(72)発明者 小島 盛次  
新潟県北蒲原郡中条町水沢町3番2号  
(72)発明者 小野 宏  
新潟県北蒲原郡中条町羽黒1234番地